

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

Masatoshi YUMOTO, et al. Q78197
MICROCAPSULE, AND HEAT-SENSITIVE.....
Darryl Mexic 202-293-7060
October 28, 2003
1 of 2

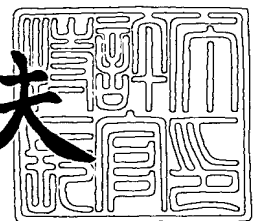
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 8 1 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 8 1 4 0]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 3 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04296

【提出日】 平成14年10月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 湯本 眞敏

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田村 崇

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊藤 維成

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

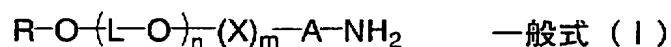
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なマイクロカプセル及びそれを用いた感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソシアネート化合物を活性水素を有する化合物で重合するマイクロカプセルの製造において、使用する該イソシアネート化合物の少なくとも 1 種が、(1) 少なくとも二官能性イソシアネート化合物と (2) 下記一般式 (I) で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物、であることを特徴とするポリウレア又はポリウレタン／ウレア壁を有するマイクロカプセル。

【化 1】



[一般式 (I) において、X は $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表し、A はアリーレン又はアルキレンを表し、L はアルキレンを表し、R はアルキル基、アリール基、アシル基を表し、m は 0 又は 1 を表す。n はポリエーテル基の平均付加モル数で 10 ～ 500 の数である。]

【請求項 2】 前記一般式 (I) において、A がアリーレンであり、m が 1 である請求項 1 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 3】 前記マイクロカプセルが、ジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を内包することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 4】 支持体、及びその上に設けられた、(1) ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、或いは (2) 電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと顕色剤、を含有する感熱記録層からなる感熱記録材料であって、該マイクロカプセルが、請求項 3 に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 5】 支持体、及びその上に設けられた、シアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層を有し、各感熱記録層が (1) ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、或いは (2) 電子供与性染料前駆体を内包するマイク

ロカプセルと顕色剤、を含有してなる多色感熱記録材料であって、該マイクロカプセルの少なくとも 1 種が、請求項 3 に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする多色感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に利用することができるマイクロカプセル、このマイクロカプセルを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ファクシミリやプリンター等の記録媒体として普及している感熱記録材料は、主として支持体上に電子供与性染料前駆体の固体分散物を塗布乾燥させた材料を使用している。電子供与性染料前駆体を使用した記録方式は、材料も入手し易くかつ高い発色濃度や発色速度を示すとの利点を有するが、記録後の保存条件や加熱あるいは溶剤等の付着により発色し易く、記録画像の保存性や信頼性に問題があり、多くの改良が検討されてきた。

【0 0 0 3】

記録画像の保存性を改善するための一つの方法として、電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル中に内包し、記録層中で顕色剤と該染料前駆体とを隔離することにより、画像の保存性を高める方式が提案されている。この方式によって高い発色性と画像安定性を得ることができる。

【0 0 0 4】

上記以外の感熱記録材料としては、ジアゾニウム塩化合物を利用した、いわゆるジアゾ型の感熱記録材料も研究されている。このジアゾニウム塩化合物は、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など（カプラー）と反応して染料を形成するものであるが、同時に感光性も有し、光照射によりその活性を失うものである。これらの性質を利用して最近では感熱記録材料にも応用され、ジアゾ化合物とカプラーを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して定着させることができる光定着型感熱記録材料が提案されている（例えば、非特許文献

1 参照。))。

【0005】

しかし、ジアゾニウム塩化合物を用いた記録材料は、化学的活性が高いため、低温であってもジアゾニウム塩化合物とカップラーが徐々に反応し、貯蔵寿命（シェルフライフ）が短いとの欠点があった。これに対する一つの解決手段として、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルで包含し、カップラーや水、塩基性化合物から隔離する方法が提案されている（例えば、非特許文献2 参照。))。

【0006】

また、感熱記録材料の応用分野の一つとして、多色感熱記録材料が注目されてきている。感熱記録による多色画像の再現は、電子写真記録方式やインクジェット方式に比べて難しいと言われてきたが、この点に関してはすでに、支持体上に電子供与性染料前駆体と顕色剤を主成分とする感熱発色層又はジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と加熱時に反応して発色するカップラーを含有する感熱発色層を2層以上積層することによって多色感熱記録材料を得られることが見い出されている。多色感熱記録材料においては、優れた色再現性を得るためにはマイクロカプセルの熱発色特性を高度に制御することが必須である。

【0007】

従来、電子供与性染料前駆体やジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル中に包含させるには、一般に有機溶媒中にこれらの化合物を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子の水溶液中（水相）に加えて乳化分散させる。このとき、壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを有機溶媒相側か水相側の何れかに添加しておくことにより有機溶媒相と水相の界面に高分子壁を形成させマイクロカプセル化することができる（例えば、非特許文献3 及び4 参照。))。形成されるマイクロカプセル壁としては、ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、ナイロンなど様々なものが使用可能である。また、ポリウレアやウレタン樹脂は、そのガラス転移温度が室温乃至200℃程度にあるためカプセル壁が熱応答性を示し、感熱記録材料を設計するのに好適である。

【0008】

マイクロカプセルの製法としては、ポリウレタンあるいはポリウレア壁を有するマイクロカプセルの場合、まず有機溶媒中にジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体を溶解し、これに多価イソシアネート化合物を添加し、この有機相溶液を水溶性高分子水溶液中で乳化させる。その後、水相に重合反応促進の触媒を添加するかまたは乳化液の温度を上げて多価イソシアネート化合物を水等の活性水素を有する化合物と重合させてカプセル壁を形成させる方法が従来から知られている。

【0009】

上記ポリウレアあるいはポリウレタン壁の形成材料である多価イソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体が主として使用されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。

しかしながら、上記のような多価イソシアネート化合物を用いたポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁であっても、前述したジアゾニウム塩化合物を用いた際の短いシェルフライフについてはまだ十分に改善されていない。即ち、シェルフライフが十分に長くない感熱記録材料は、製造後使用するまでの間に、例えば高温高湿の条件下に曝された場合に、「かぶり」と呼ばれる地肌の発色が現われ、印字画像の視認性を低下させる。この様な問題を解決する為には例えばマイクロカプセルの壁厚を厚くする等の手段がある。しかしながらこの様な手法を用いると熱印字時の発色感度の低下を引き起こす。従って、高い発色性を維持しながらシェルフライフを更に向上させることは非常に困難であった。

【0010】

この様な問題を解決する為に、多価イソシアネート化合物の一部をモノアルコール化合物と予め反応させた後に用いる方法が知られている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながらこの場合に用いられているモノアルコールの具体例は炭素数が2～9程度の化合物であり、アルコールの使用率を上げると感度は向上するもののかぶりは増加する。逆にアルコールの使用率を下げるとかぶりの防止は可能であるが感度向上の効果は不十分である。

【0011】

また、前記多色感熱記録材料においては、シアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層が設けられており、これらは異なった加熱温度の付与により印字されることから、通常の感熱記録材料の感熱記録層に比べて更に優れた熱応答性が求められる。上記従来のポリウレタあるいはポリウレタンのカプセル壁は、この要求を十分に満たすとは言えない。

【0012】

更に、感熱記録材料の感熱発色層中には熱感度の向上の為の熱増感剤を添加する事ができる。熱増感剤としては既に、p-トルエンスルホンアミド等（例えば、特許文献4参照。）が優れた性能を示す事が知られているが、更に優れた性能を示すものとして特定の置換基を有するアリールスルホンアミド化合物（例えば、特許文献5参照。）が挙げられる。多色感熱記録材料においては該感熱発色層のヘイズを小さくする為に、上記のアリールスルホンアミド化合物を乳化して用いる必要がある。乳化の方法に関しては特に限定されるものではなく、従来の公知の方法を使用する事ができる。具体的には上記のアリールスルホンアミド化合物を水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解し、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し攪拌して、乳化分散物とする（例えば、特許文献6参照。）。

【0013】

しかしながら、かかる熱増感剤は通常結晶性物質であることから、これを含む乳化物は長期間の経時により結晶の析出が発生する等の問題点を生ずる場合があり、かかる熱増感剤を用いずに、あるいは少量の使用で十分な熱感度を有するマイクロカプセルの開発が望まれていた。

【0014】

この様な課題に鑑み、少なくとも1種の（A）分子内に1個の活性水素を有し、かつ平均分子量が500から2万の化合物と（B）分子内に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートとの付加物を含むイソシアネート化合物の重合により得られるポリマーからなることを特徴とする熱応答性マイクロカプセルが開示されており、カプリーと感度の両立するマイクロカプセルが提供されている（例えば、特許文献7参照。）。ここで分子内に1個の活性水素を有し、

かつ平均分子量が5 0 0 から2 万の化合物には、活性水素を有する官能基として水酸基やアミノ基が、また平均分子量が5 0 0 から2 万の化合物にはポリエーテル誘導体が当該明細書には記載されているが、実施例には活性水素を有する官能基が水酸基であるポリエーテル誘導体しか記載されていない。また実施例の記載には、活性水素を有する官能基が水酸基であるポリエーテル誘導体と多官能イソシアネートとの反応時に、反応の活性を上げるためにオクチル酸第一錫を添加しており、残存する錫化合物の毒性が懸念される。従って錫化合物を添加することなく多官能イソシアネートと反応する活性水素を有するポリエーテル誘導体が望まれていた。

【0 0 1 5】

また、その製造に使用するイソシアネートが少なくとも二官能性イソシアネートと一価のポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物であることを特徴とする、ポリ尿素殻体を有するマイクロカプセルについて記載されているが（例えば、特許文献8 参照。）、当該反応生成物を合成するのに1 1 0℃の高温をかけており、エネルギー効率の点で問題があった。また、当該明細書には末端がアミノ基であるポリエーテル誘導体についての言及は全く見られない。

【0 0 1 6】**【特許文献1】**

特開昭6 2 - 2 1 2 1 9 0 号公報

【特許文献2】

特開平4 - 2 6 1 8 9 号公報

【特許文献3】

特開平5 - 3 1 7 6 9 4 号公報

【特許文献4】

特公平6 - 5 5 5 4 6 号公報

【特許文献5】

特開平9 - 3 9 3 8 9 号公報

【特許文献6】

特開平2 - 1 4 1 2 7 9 号公報

【特許文献 7】

特開平 10-114153 号公報

【特許文献 8】

特許第 3266330 号公報

【非特許文献 1】

佐藤弘次ら著「画像電子学会誌」、第 11 巻、第 4 号、290～296 頁、1982 年、など

【非特許文献 2】

宇佐美智正ら著「電子写真学会誌」、第 26 巻、第 2 号、115～125 頁、1987 年

【非特許文献 3】

近藤朝士著「マイクロカプセル」、日刊工業新聞社、1970 年

【非特許文献 4】

近藤保ら著「マイクロカプセル」、三共出版、1977 年

【0017】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明者等は、上記の事情に鑑み、カプセル化に使用するイソシアネート化合物に関して、感熱記録材料において高い発色性を維持しながらシェルフライフを更に向上させる観点、及び環境負荷が小さく、エネルギー効率が良く合成できる観点より鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、

本発明は、環境負荷が小さく、エネルギー効率が良く合成できるイソシアネート化合物を用いたマイクロカプセルを提供することを目的とする。

また本発明は、感熱記録材料及び多色感熱記録材料に好適に使用することができる、カプラー或いは顕色剤との接触により高い発色性示し、且つ生保存性（シェルフライフ）に優れたマイクロカプセルを提供することを目的とする。

また本発明は、高感度で、高い発色性及び優れた生保存性（長いシェルフライフ）を有する感熱記録材料を提供することを目的とする。

更に本発明は、高感度で、色再現性及び生保存性（シェルフライフ）に優れた多色感熱記録材料を提供することを目的とする。

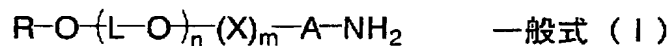
【0018】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の本発明のマイクロカプセル及び感熱記録材料によって解決される。即ち、

<1> イソシアネート化合物を活性水素を有する化合物で重合するマイクロカプセルの製造において、使用する該イソシアネート化合物の少なくとも1種が、
 (1) 少なくとも二官能性イソシアネート化合物と (2) 下記一般式 (I) で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物、であることを特徴とするポリウレア又はポリウレタン／ウレア壁を有するマイクロカプセル。

【化2】



[一般式 (I) において、Xは-CO-又は-SO₂-を表し、Aはアリーレン又はアルキレンを表し、Lはアルキレンを表し、Rはアルキル基、アリール基、アシル基を表し、mは0又は1を表す。nはポリエーテル基の平均付加モル数で10～500の数である。]

<2> 前記一般式 (I) において、Aがアリーレンであり、mが1である上記<1>に記載のマイクロカプセル。

<3> 前記マイクロカプセルが、ジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を内包することを特徴とする上記<1>又は<2>に記載のマイクロカプセル。

<4> 支持体、及びその上に設けられた、(1) ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、或いは (2) 電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと顕色剤、を含有する感熱記録層からなる感熱記録材料であって、該マイクロカプセルが、上記<3>に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料。

<5> 支持体、及びその上に設けられた、シアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層を有し、各感熱記録層が (1) ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、或いは (2) 電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル

と顕色剤、を含有してなる多色感熱記録材料であって、該マイクロカプセルの少なくとも 1 種が、上記<3>に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする多色感熱記録材料。

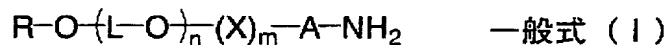
【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のマイクロカプセルは、イソシアネート化合物を活性水素を有する化合物で重合するマイクロカプセルの製造において、使用する該イソシアネート化合物の少なくとも 1 種が、(1) 少なくとも二官能性イソシアネート化合物と (2) 下記一般式 (I) で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物、であることを特徴とするポリウレア又はポリウレタン／ウレア壁を有するマイクロカプセルである。

【0020】

【化3】



【0021】

本発明のマイクロカプセルの製造に使用するイソシアネート化合物は、上記の様に (1) 多官能性イソシアネート化合物と (2) 一般式 (I) のポリエーテル誘導体との反応生成物を少なくとも含有するが、目的或いは必要に応じて他の公知イソシアネート化合物及び諸種の公知添加剤を含むことができる。この様なイソシアネート化合物と活性水素化合物との重合により形成されたポリウレア又はポリウレタン／ウレア壁を有する本発明のマイクロカプセルは、感熱感応度が高く、発色成分を内包する該マイクロカプセルは、カプラー或いは顕色剤との接触により高い発色性を示し、且つ生保存性（シェルフライフ）にも優れた特性を有する。

以下に、本発明の主要な構成要素につき詳細に説明する。

【0022】

(一般式 (I) のポリエーテル誘導体)

まず最初に、上記一般式 (I) で表される本発明の末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体につき説明する。

一般式 (I) において、X は $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表し、中でも $-CO-$ が好ましい。

一般式 (I) 中の A は、アリーレン又はアルキレンを表す。

A で表されるアリーレンとしては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 6 ~ 30 のアリーレンが好ましく、特に総炭素数が 6 ~ 20 のアリーレンが好ましい。置換されている場合の上記置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基が好ましく、特にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。このようなアリーレンの具体例としては、フェニレン、ビフェニレン、ナフタレン、メチルフェニレン、メトキシフェニレン等が挙げられる。

【0023】

A で表されるアルキレンとしては、置換基を有していてもよく、また分岐を有していてもよく、総炭素数が 1 ~ 30 のアルキレンが好ましく、特に総炭素数が 1 ~ 20 のアルキレンが好ましい。置換されている場合の上記置換基としては、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、中でも特にアリール基が好ましい。このようなアルキレンの具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、フェニルメチレン等が挙げられる。

【0024】

一般式 (I) において、m は 0 又は 1 を表し、1 の方が好ましい。

以上、この様な $-(X)_m-A-NH_2$ で表される基の具体例としては、アミノエチル基、アミノプロピル基、4-アミノベンゾイル基、3-アミノベンゾイル基、4-アミノベンゼンスルホニル基、アミノアセチル基、アミノエチルスルホニル基等が挙げられる。

【0025】

一般式 (I) において、L はアルキレンを表す。

L で表されるアルキレンとしては、置換基を有していてもよく、また分岐を有

していてもよく、総炭素数が2～20のアルキレンが好ましく、特に総炭素数が2～10のアルキレンが好ましい。置換されている場合の上記置換基としては、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アシル基が好ましく、中でも特にアリール基が好ましい。この様なアルキレンの具体例としては、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、フェニルエチレン、シクロヘキシレン、ビニルエチレン、フェノキシメチルエチレン等が挙げられる。

【0026】

一般式 (I) において、繰返し単位 $-(L-O)_n-$ は、 n 個の繰返しにおいてそれぞれ独立の基を表してもよいが、同一の基であることが特に好ましい。この様な繰返し単位を有するポリエーテルの具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリシクロヘキシレンオキシド、ポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドーブロック共重合体、ポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドランダム共重合体等が挙げられる。

【0027】

一般式 (I) において、R はアルキル基、アリール基、アシル基を表す。

R で表されるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、また分岐を有していてもよく、総炭素数が1～30のものが好ましく、特に総炭素数が1～20のものが好ましい。置換されている場合の上記置換基としては、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基が好ましい。この様なアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、ベヘニル基、ベンジル基、アリル基、オレイル基、メトキシエチル基等が挙げられる。

【0028】

R で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が6～30のものが好ましく、特に総炭素数が6～20のものが好ましい。置換されている場合の上記置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基が好ましく、中でも特に、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。この様なアリール基の具体例としては、フェニル基、ノニルフェニル基、オクチルフェニル基、フルオロフェニル基、スチリルフェニル基、フェ

ニルエテニルフェニル基、メトキシフェニル基等が挙げられる。

【0 0 2 9】

Rで表されるアシル基としては、脂肪族でも芳香族のアシル基でもよく、また置換基を有していてもよく、更に分岐を有していてもよく、総炭素数が2～30のものが好ましく、特に総炭素数が2～20のものが好ましい。置換されている場合の上記置換基としては、アミノ基及びニトロ基は含まれず、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基が好ましい。この様なアシル基の具体例としては、アセチル基、ベンゾイル基、(メタ)アクリロイル基、オレオイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、メトキシベンゾイル基等が挙げられる。

以上、この様なRで表される基の中でも、アルキル基及びアシル基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。

【0 0 3 0】

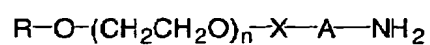
一般式 (I) において、nはポリエーテル基の平均付加モル数で10～500の数を表し、該平均付加モル数としては10～400の数が好ましく、特に10～300の数が最も好ましい。

【0 0 3 1】

以下に、本発明の上記一般式 (I) で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 0 3 2】

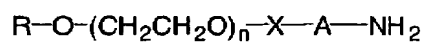
【化 4】

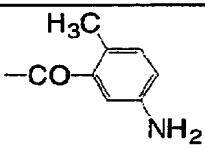
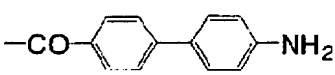
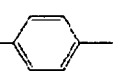
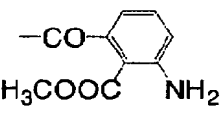
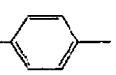
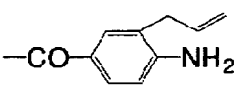
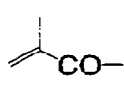
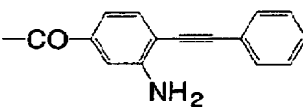
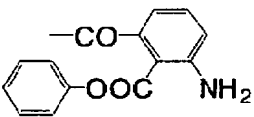
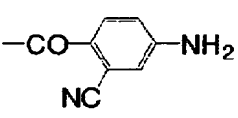
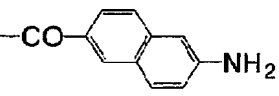


No	R	-X-A-NH ₂	n
1-1	CH ₃		98
1-2	CH ₃		113
1-3	CH ₃		45
1-4	CH ₃		45
1-5	CH ₃		17
1-6	CH ₃		98
1-7	CH ₃		113
1-8	C ₂ H ₅		220

【 0 0 3 3 】

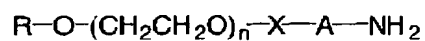
【化5】

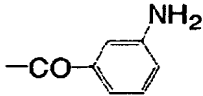
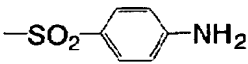
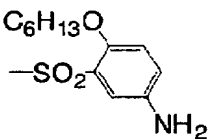
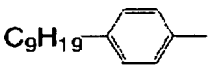
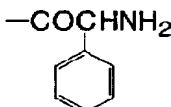
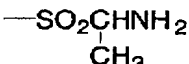


No	R	-X-A-NH ₂	n
1-9	C ₁₈ H ₃₇		110
1-10	C ₁₂ H ₂₅		98
1-11	C ₉ H ₁₉ - 		90
1-12	C ₈ H ₁₇ - 		98
1-13			98
1-14	C ₈ H ₁₇ CH=CHC ₇ H ₁₅ CO-		98
1-15	CH ₃		98
1-16	CH ₃		90

【0034】

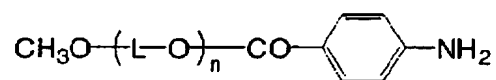
【化 6】



No	R	X—A—NH ₂	n
1-17	CH ₃		45
1-18	CH ₃		98
1-19	CH ₃		113
1-20	CH ₃	-COCH ₂ NH ₂	98
1-21	CH ₃	-COCH ₂ CH ₂ NH ₂	45
1-22	C ₄ H ₉	-CO-(CH ₂) ₃ -NH ₂	17
1-23			113
1-24	C ₁₁ H ₂₃ CO-	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	98
1-25	CH ₃		113

【0035】

【化 7】

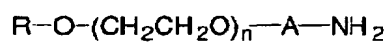


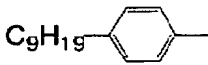
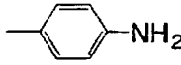
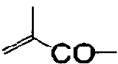
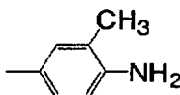
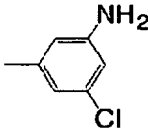
No	$(\text{L}-\text{O})_n$
2-1	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right)_n$
2-2	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \end{array} \right)_n$
2-3	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
2-4	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
2-5	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$
2-6	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$
2-7	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array} \right)_n$
2-8	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_n$
2-9	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a \left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n-a}$

a: nより小さい自然数

【0036】

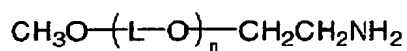
【化 8】



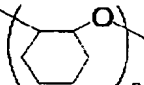


No	R	-A-NH ₂	n
3-1	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NH ₂	113
3-2	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NH ₂	98
3-3	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	98
3-4	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	45
3-5	CH ₃	-(CH ₂) ₆ NH ₂	30
3-6	C ₆ H ₁₃	-(CH ₂) ₉ NH ₂	17
3-7	C ₂₂ H ₄₅	$ \begin{array}{c} -CH_2CHCH_2NH_2 \\ \\ CH_3 \end{array} $	300
3-8			500
3-9			98
3-10	C ₈ H ₁₇ CH=CHC ₇ H ₁₅ CO-		113

【0 0 3 7】

【化 9】



No	$(\text{L}-\text{O})_n$
4-1	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right)_n$
4-2	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \end{array} \right)_n$
4-3	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$
4-4	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$
4-5	$\left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right)_n$ 
4-6	$\left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \end{array} \right)_n$ 
4-7	$\left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \right)_n$ 
4-8	$\left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_n$
4-9	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-\left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n-a}$

a : n より小さい自然数

【0038】

(一般式 (I) のポリエーテル誘導体の製造方法)

次に、本発明のポリエーテル誘導体の製造方法について説明する。

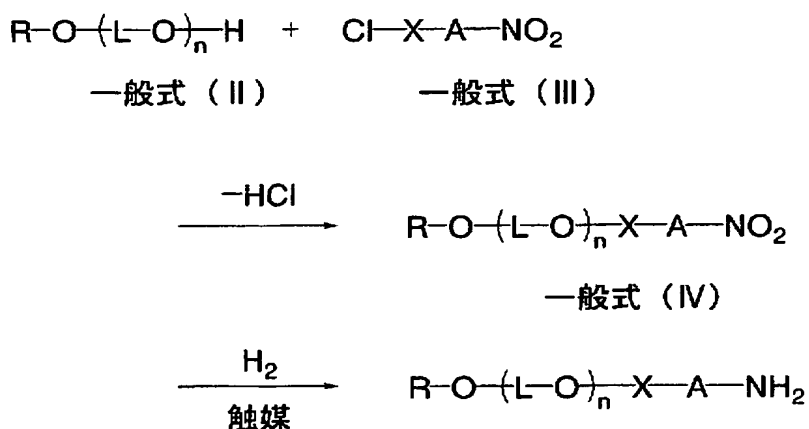
一般式 (I) で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体は、市販品を用いる又は公知の方法により合成することができる。該公知の合成法としては、J. Org. Chem. <45>、5364 (1980年)、特開平11-263834号公報、Eur. Polym. J. <19>、341 (1983年)、J. Am. Chem. Soc. <118>、10150 (1996年)、Tetrahedron Letters <43>、1529 (2002年) 等を参考にすることができる。

【0039】

また、一般式 (I) において m が 1 を表す場合には、下記一般式 (II) で表されるポリエーテル誘導体と下記一般式 (III) で表される芳香族ニトロ化合物とを反応させて、下記に示す一般式 (IV) のニトロ化合物にした後に、接触水素還元用の触媒の存在下に水素還元することにより、一般式 (I) のポリエーテル誘導体 ($m=1$) を製造することができる。

【0040】

【化10】



R, L, A, X, n は一般式 (I) と同義

【0041】

上記のポリエーテル誘導体と芳香族ニトロ化合物との反応には、トリエチルアミン、ピリジン、DBU、水素化ナトリウム等の塩基を使用することが好ましい

。該反応には溶媒を使用してもよく、溶媒としてはトルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、塩化メチレンが好ましい。該反応の温度としては、0℃～100℃又は使用する溶媒の還流温度が好ましい。

【0042】

上記一般式 (IV) のニトロ化合物の水素還元を用いる接触水素還元用の触媒は、公知の触媒を使用することができ、該触媒に関しては、「第4版実験化学講座 26」251頁～266頁（日本化学会編、丸善、1992年）に詳しい。また溶媒を使用してもよく、溶媒としてはメタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。該反応の反応温度は0℃～60℃又は使用する溶媒の還流温度が好ましい。

【0043】

(マイクロカプセル)

本発明のマイクロカプセルは、(1) 少なくとも二官能性イソシアネート化合物と(2) 下記一般式 (I) で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物を含有するイソシアネート化合物を、活性水素を有する化合物で重合して形成されるポリウレア又はポリウレタン／ウレア壁を有するマイクロカプセルである。

本発明に従って使用する好ましい上記イソシアネート化合物は、(1) 2個又は3個以上の官能基を有する多官能イソシアネート化合物と(2) 前記一般式 (I) で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体との反応により得られるウレア基を通じて結合している反応生成物である。

更に詳細には、本発明に従って使用する上記ポリイソシアネート化合物は、(1) 少なくとも2個の、好ましくは3個以上の官能基を有する脂肪族、環状脂肪族及び／又は芳香族の多官能イソシアネート化合物、好ましくは脂肪族及び／又は環状脂肪族の多官能イソシアネート化合物を、(2) 一般式 (I) で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体と反応させることにより得られた反応生成物である。

【0044】

上記反応に使用可能な少なくとも二官能性のイソシアネート化合物の具体例と

しては、例えば分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物として、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、キシリレン-1,3-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1,3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン及び1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらの2官能イソシアネート化合物とエチレングリコール類、ビスフェノール類等の2官能アルコールやフェノール類との付加反応物も利用できる。

【0045】

更に、多官能のイソシアネート化合物も利用できる。この様な多官能化合物の例としては、上記の2官能イソシアネート化合物を主原料とし、これらの3量体(ビューレットあるいはイソシアヌレート)、トリメチロールプロパンなどのポリオールと2官能イソシアネート化合物の付加体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物の重合体、リジントリイソシアネート等も用いることができる。

特に、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物を主原料としこれらの3量体(

ビュレット或いはイソシヌレート) の他、トリメチロールプロパンとのアダクト体として多官能としたものが好ましい。これらの化合物については「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行、1987年)に記載されている。

【0046】

これらの中でも、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネート又はキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましく、特にキシリレン-1, 4-ジイソシアネート及びキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートまたはキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましい。

【0047】

本発明においては、前記一般式(I)で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体と少なくとも二官能性イソシアネート化合物との反応比率は、1/100~50/100mol比であることが好ましく、特に2/100~40/100が好ましい。該モル反応比率が1/100より小さい場合には、感度向上の効果が不十分であることがあり、該モル反応比率が50/100を越えると、イソシアネート基の残量が少な過ぎてカプセル形成が困難となることがある。

一般式(I)で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体と少なくとも二官能性イソシアネートとの付加反応は、例えば、両化合物を活性水素を有していない有機溶剤中で、攪拌しながら室温又は加熱(約20~80℃)することにより得ることができる。該有機溶媒の例としては、例えば、酢酸エチル、クロロホルム、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル、トルエン等が挙げられる。

尚、本発明で使用するイソシアネート化合物としては、この一般式(I)で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体と少なくとも二官能性イソシアネートとの付加反応物は、1種単独で使用しても、2種以上の混合物を用いてもよい。

【0048】

本発明で使用するイソシアネート化合物としては、マイクロカプセルの原料として、本発明の一般式（I）で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体と少なくとも二官能性イソシアネートとの付加反応物の他に、2個以上のイソシアネート基を有する公知の多官能イソシアネートを併用することもできる。この様な多官能イソシアネートの例としては、前述の二官能性イソシアネートとして例示した化合物を適当な割合で併用して用いることができる。

【0049】

これらの多官能イソシアネート化合物は、1種単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。但し併用する場合、本発明の一般式（I）で表される末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体と少なくとも二官能性イソシアネートとの反応生成物と併用する多官能イソシアネートとの質量比は、100/0～10/90の範囲が好ましく、90/10～15/85の範囲がより好ましい。

【0050】

本発明のイソシアネート化合物の活性水素による重合は、例えば、分子内に2ヶ以上の活性水素原子を有する化合物との反応で行なわれる。この様な活性水素化合物の例としては、例えば水その他、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン系化合物等、またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの内で特に水を用いて重合させることが好ましい。この結果としてポリウレア又はポリウレタン／ポリウレア壁が形成される。

【0051】

マイクロカプセルの製造に必要な他の成分、即ち、カプセルに封入する物質、疎水性溶媒、水相等は、当該技術の現状に対応するものが使用可能である。マイクロカプセルに封入することの可能な物質の例としては、香料油、植物保護剤、反応性接着剤及び医薬等であるが、本発明ではジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを製造するのが好適である。上記ジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を用いる場合には、高沸点溶媒に溶解してマイクロカプセルに内包されていることが好ましい。

【0052】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に上記マイクロカプセルを含む感熱記録層が設けられた基本構成を有する。更に、本発明の多色感熱記録材料は、(透明)支持体上にシアン、マゼンタ及びイエローのマイクロカプセルを含む感熱記録層が設けられ、これらの中の少なくとも1種は上記マイクロカプセルからなる基本構成を有する。所望により、透明支持体の裏面にブラックの感熱記録層が設けられても良い。

【0053】

(発色成分及び顕色剤)

本発明のマイクロカプセル中に内包される電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサントン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及びキサントン系化合物が、発色濃度が高く有用である。

【0054】

これらの具体例としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-

イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(*o*-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、*p*-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチルースピロージナフトピラン、3-エチルースピロージナフトピラン、3, 3'-ジクロロースピロージナフトピラン、3-ベンジルピロージナフトピラン、3-プロピルースピロージベンゾピラン等が挙げられる。

【0055】

上記電子供与性染料前駆体と組み合わせて用いられる電子受容性化合物（顕色剤（マイクロカプセルには内包されない））としてはフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。これらの中でも特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。例えば、2, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン（ビスフェノールA）、2, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-(*p*-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(*p*-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸及びその多価金属塩、3, 5-ジ(*tert*-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3- α , α -ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、*p*-ヒドロキシ安息香酸ブチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、*p*-フェニルフェノール及び

-クミルフェノールを挙げることができる。本発明においては、これらの電子受容性化合物を2種以上任意の比率で併用することができる。

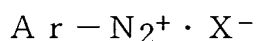
【0056】

感熱記録層には、その反応を促進するための増感剤を添加することが好ましい。増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有

機化合物が好ましい。その具体例としては、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 α -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフトエ酸フェニルエステル、 α -ヒドロキシ- β -ナフトエ酸フェニルエステル、 β -ナフトール-(p-クロロベンジル)エーテル、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p-トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-クロロフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、p-トルエンスルホンアミド、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホンアミド、4-n-ペンチルオキシフェニルスルホンアミド等が挙げられる。本発明においては、これらの増感剤を2種以上任意の比率で併用することもできる。

【0057】

本発明のマイクロカプセルに内包されるジアゾニウム塩化合物としては、公知のものを使用することができる。該公知ジアゾニウム塩化合物としては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。



〔上式において、Arはアリール基を表し、X⁻は酸アニオンを表す。〕

【0058】

上記ジアゾニウム塩化合物は、フェノール化合物或いは活性メチレンを有する化合物と反応し、いわゆる染料を形成可能であり、更に光（一般的には紫外線）照射により分解し、脱窒素してその反応活性を失うものである。該ジアゾニウム塩の具体例としては、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2,5-ジヘプチルオキシ-4-クロルベンゼンチオ

ジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モロホリノベンゼンジアゾニウム、4-N,N-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(p-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ)-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム及び4-N-ヘキシル-N-トリルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウムの塩等を挙げることができる。

【0059】

上記ジアゾニウム塩化合物の酸アニオンには、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩、パーフルオロアルキルカルボネート塩、パーフルオロアルキルスルフォネート塩、塩化亜鉛塩、及び塩化錫塩等を用いることができる。好ましくは、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、及び1,5-ナフタレンスルホネート塩が、水溶性が低く、有機溶剤に可溶であるので好適である。本発明においては、異なる2種以上のジアゾニウム塩化合物を任意の比率で混合して用いることができる。

【0060】

ジアゾニウム塩化合物を内包するマイクロカプセルを用いた感熱記録層においては、アリアルスルホンアミド化合物などの公知の熱増感剤が添加されていても良い。具体的には、トルエンスルホンアミドやエチルベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。また本発明においては、異なる2種以上の熱増感剤を混合して用いることもできる。

【0061】

ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成するカプラーは、乳化分散及び／又は固体分散することにより微粒子化して使用される。カプラーの具体例としてはレゾルシン、フルルゲルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モロホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸

アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプルピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、2,5-ジ-n-ヘプチルオキシアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)-2-メチルカーボネイトシクロヘキサン-3,5-ジオン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)シクロヘキサン-3,5-ジオン、N-フェニル-N-ドデシルバルビツール酸、N-フェニル-N-(2,5-ジオクチルオキシフェニル)バルビツール酸及びN-フェニル-N-(3-ステアリルオキシ)ブチルバルビツール酸を挙げることができる。これらのカプラーは2種以上併用し目的の発色色相を得ることもできる。

【0062】

更に、色素形成反応を促進させるために、乳化分散及び／又は固体分散して微粒子化した塩基化合物を添加するのが一般的である。塩基物質としては無機あるいは有機の塩基化合物のほか、加熱時に分解等によりアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものとしては、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。

これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシ

ルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフリル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4'-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、及び2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールを挙げることができる。これらは、2種以上併用することもできる。

【0063】

(マイクロカプセル形成及び感熱記録材料)

本発明の熱応答性マイクロカプセルは、例えば下記のようにして作製することができる。マイクロカプセルの芯を形成するための疎水性溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、ジフェニルエタンアルキル付加物、アルキルビフェニル、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェートなどの燐酸系誘導体、マレイン酸-ジ-2-エチルヘキシル等のマレイン酸エステル類、及びアジピン酸エステル類などを挙げることができる。これらは2種以上混合して用いてもよい。ジアゾニウム塩化合物や電子供与性染料前駆体のこれらの疎水性溶媒に対する溶解度が充分でない場合は、更に低沸点溶剤を併用することができる。併用する低沸点有機溶媒としては、沸点40～100℃の有機溶媒が好ましく、具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン及びアセトンなどを挙げることができる。また、これらを2種以上混合して用いてもよい。低沸点（沸点約100℃以下のもの）の溶媒のみをカプセル芯に用いた場合には、溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾニウム塩化合物や電子供与性染料前駆体のみが存在するいわゆるコアレスカプセルが形成され易い。

【0064】

ジアゾニウム塩の種類によってはマイクロカプセル化反応中の水相側へ移動する場合があります、これを抑制するために、あらかじめ酸アニオンを水溶性高分子溶

液中に適宜添加しても良い。この様な酸アニオンとしては、 PF_6^- 、 $\text{B}(-\text{Ph})_4^-$ （該Phはフェニル基）、 ZnCl_2^- 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ （該nは1～9の整数）及び $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_3^-$ （該pは1～9の整数）を挙げることができる。また、保存安定性や発色感度調整等のために種々の添加剤を併用することも可能である。

【0065】

本発明においてマイクロカプセル化の際、マイクロカプセル壁を形成するためのイソシアネート化合物の重合に用いる活性水素を有する化合物としては、一般に水が使用されるが、ポリオールを芯となる有機溶媒中あるいは分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、上記活性水素を有する化合物（マイクロカプセル壁の原料の一つ）として用いることができる。具体的にはプロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンなどが挙げられる。またポリオールの代わりに、あるいは併用してジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のアミン化合物を使用しても良い。これらの化合物も先の「ポリウレタン樹脂ハンドブック」に記載されている。

【0066】

マイクロカプセルの油相を水相中に分散するための水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン／アクリル酸共重合体、酢酸ビニル／アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム及びアルギン酸ナトリウムを挙げることができる。これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応しないか、極めて反応し難いものが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは予め反応性をなくしておくことが必要である。

【0067】

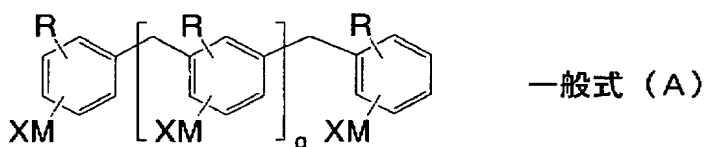
本発明では、界面活性剤を油相あるいは水相の何れに添加して使用しても良いが、有機溶媒に対する溶解度が低いために水相に添加する方が容易である。添加

量は油相の質量に対し 0.1～5 質量%、特に 0.5～2 質量%が好ましい。一般に乳化分散に用いる界面活性剤は、比較的長鎖の疎水基を有する界面活性剤が優れているとされており「界面活性剤便覧」（西一郎ら、産業図書発行、1980 年）、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などのアルカリ金属塩を用いることができる。

【0068】

本発明において、界面活性剤（乳化助剤）として芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物や芳香族カルボン酸塩のホルマリン縮合物などの化合物を使用することもできる。具体的には、下記一般式（A）で表される化合物が挙げられる。

【化 1 1】



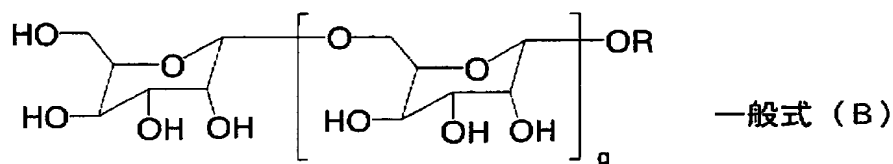
〔一般式（A）において、Rは炭素原子数が1～4のアルキル基を表し、Xは SO_3^- 又は COO^- を表し、Mはナトリウム原子又はカリウム原子を表す。qは1～20の整数を表わす〕

上記化合物については特開平6-297856号公報に記載されている。

【0069】

また、アルキルグルコシド系化合物も同様に使用することができる。具体的には、下記一般式（B）で表される化合物である。

【化 1 2】



〔一般式（B）において、Rは炭素原子数が4～18のアルキル基を表す。qは0～2の整数を表わす。〕

本発明においては、いずれの界面活性剤とも単独で使用しても2種以上を適宜

に併用してもよい。

【0 0 7 0】

上記ジアゾニウム塩化合物（あるいは電子供与性染料前駆体）、高沸点溶媒等からなる溶液と本発明の多官能イソシアネート化合物（付加物）との混合液（油相）を、界面活性剤及び水溶性高分子からなる水溶液（水相）に添加する。その際、水溶液をホモジナイザー等の高シェア攪拌装置で攪拌させながら、添加することにより乳化分散させる。乳化後、イソシアネート化合物の重合反応触媒を添加するか、乳化物の温度を上昇させてカプセル壁形成反応を行なう。

【0 0 7 1】

調製されたジアゾニウム塩を内包したマイクロカプセル液には、更にカップリング反応失活剤を適宜添加することができる。この反応失活剤としての例としては、ハイドロキノン、重亜硫酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、次亜リン酸、塩化第1スズ及びホルマリンを挙げることができる。これらの化合物については、特開昭60-214992号公報に記載されている。また通常、カプセル化の過程で、水相中にジアゾニウム塩化合物が溶出することが多いが、これを除去する方法として、濾過処理、イオン交換処理、電気泳動処理、クロマト処理、ゲル濾過処理、逆浸透処理、限外濾過処理、透析処理、活性炭処理などの方法を利用することができる。この中でもイオン交換処理、逆浸透処理、限外濾過処理及び透析処理が好ましく、特に、陽イオン交換体による処理、陽イオン交換体と陰イオン交換体の併用による処理が好ましい。これらの方法については、特開昭61-219688号公報に記載されている。

【0 0 7 2】

本発明においては、感熱発色層中に電子受容性化合物、熱増感剤、カプラー及び塩基性化合物などを添加することができる。これらは、適宜混合して、別々に乳化分散、あるいは固体分散、微粒化して添加、あるいは適宜混合してから、乳化分散あるいは固体分散、微粒化して添加することができる。乳化分散する方法は、有機溶媒中にこれらの化合物を溶解し、水溶性高分子水溶液をホモジナイザー等で攪拌中に添加する。微粒化を促進するにあたり、前述の疎水性有機溶媒、界面活性剤、水溶性高分子を使用することが好ましい。

【0073】

カプラーおよび塩基性物質、電子受容性化合物、熱増感剤などを固体分散するには、これらの粉末を水溶性高分子水溶液中に投入しボールミル等の公知の分散手段を用いて微粒子化し、使用することができる。微粒子化に際しては、熱感度、保存性、記録層の透明性、製造適性などの多色感熱記録材料及びその製造方法に必要な特性を満足しうる粒子直径を得るように行なうことが好ましい。

【0074】

上記マイクロカプセル液と、上記熱増感剤、電子受容性化合物、カプラー及び塩基性化合物等の調製液とは、適当な割合で混合され支持体上に塗布される。一般には、ジアゾニウム塩化合物 1 モルに対して、カプラー 1 ～ 10 モル、好ましくは 2 ～ 6 モルが適当である。塩基性化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるがジアゾニウム塩化合物の 0.5 ～ 5 モルが一般的である。電子受容性化合物（顕色剤）は、電子供与性染料前駆体 1 モルに対して 0.5 ～ 30 モルの範囲内で一般に添加するが、好ましくは 1 ～ 20 モルの範囲で適宜添加する。さらに好ましくは 3 ～ 15 モルの範囲内で添加する。熱増感剤は、電子供与性染料前駆体に対して一般に 0.1 ～ 20 モルの範囲内で添加するが、好ましくは 0.5 ～ 10 モルの範囲で適宜添加する。

【0075】

これらの塗布液を塗布する支持体としては、感熱記録材料の支持体として公知の材料を使用することができる。例えば、紙、紙上にクレー等を塗布した塗工紙、ポリエチレン、ポリエステル等を紙上にラミネートしたラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルムを挙げることができる。また透明支持体としては、上記のポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、さらにポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等のプラスチックフィルムを挙げることができる。

【0076】

本発明には、光堅牢性などを更に改善するために感熱発色層の上に保護層を設けてもよい。また、多色感熱材料においては、色再現性を更に良くするために感熱記録層の間に中間層を設けてもよい。これらに用いられる層の素材としては、

水溶性高分子化合物もしくは疎水性高分子化合物のエマルジョン（ラテックス）が好ましい。

【0077】

多色感熱記録材料及びその記録方法について述べる。まず初めに低エネルギーの熱記録でジアゾニウム化合物を含有する最外層の感熱層（第1感熱記録層、通常イエロー発色層）を発色させた後、該感熱層に含有されるジアゾニウム化合物の吸収波長域の光を放出する光源を用いて全面光照射して、最上層の感熱層中に残存するジアゾニウム化合物を光分解させる。

【0078】

次いで、前回より高エネルギーで、第1層に含有されるジアゾニウム化合物の吸収波長域の光とは異なった光吸収波長域を有するジアゾニウム化合物を含有する第2層目の感熱層（第2感熱記録層、通常マゼンタ発色層）を発色させた後、該ジアゾニウム化合物の吸収波長域の光を放出する光源を用いて再度全面光照射し、これによって第2層目の加熱層中に残存するジアゾニウム化合物を光分解させる。最後に、更に高エネルギーで、最内層（第3感熱記録層、通常シアン発色層）の電子供与性染料前駆体を含有する層（第3層）を発色させて画像記録を完了する。

【0079】

上記の場合には、最外層及び第2層を透明な感熱層とすることが、各発色が鮮やかになるので好ましい。また本発明においては、支持体として透明な支持体を用い、上記3層のうち何れか一層を透明な支持体の裏面に塗布することにより、多色画像を得ることもできる。この場合には、画像を見る側と反対側の最上層の感熱層は透明である必要はない。

【0080】

上記ジアゾニウム化合物の光分解に使用する光源としては、通常紫外線ランプを使用する。紫外線ランプは管内に水銀蒸気を充填した蛍光管であり、管の内壁に塗布する蛍光体の種類により種々の発光波長を有する蛍光管を得ることができる。

【0081】

多色感熱記録材料においては、上記第3感熱記録層を適当なジアゾニウム塩化合物とカップラー化合物との組合せで作成することも可能である。

【0082】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。尚、本実施例において「部」及び「%」は全て、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0083】

〔合成例1〕：イソシアネート化合物（1）の合成

下記に示す合成手順に従って、イソシアネート化合物（1）を合成した。

前記の具体的化合物例（1-2）の化合物75部を、外温80℃で2時間かけて真空ポンプを用いて乾燥した後に、室温に戻し、窒素気流下に乾燥酢酸エチル125部及び多価イソシアネート化合物（キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（三井武田ケミカル（株）製の「タケネートD110N」、75%酢酸エチル溶液）100部を添加して、50℃で3時間攪拌を行なった。この様にして、イソシアネート化合物（1）の50%溶液を得た。

【0084】

〔合成例2〕：イソシアネート化合物（2）の合成

合成例1で用いた具体的化合物例（1-2）の化合物を、前記の具体的化合物例（1-3）の化合物に変更したこと以外は、合成例1と同様にしてイソシアネート化合物（2）の50%溶液を得た。

【0085】

〔合成例3〕：イソシアネート化合物（3）の合成

合成例1で用いた具体的化合物例（1-2）の化合物を、前記の具体的化合物例（1-1）の化合物に変更したこと以外は、合成例1と同様にしてイソシアネート化合物（3）の50%溶液を得た。

【0086】

〔合成例4〕：イソシアネート化合物（4）の合成

合成例1で用いた具体的化合物例（1-2）の化合物を、前記の具体的化合物

例(3-1)の化合物に変更したこと以外は、合成例1と同様にしてイソシアネート化合物(4)の50%溶液を得た。

【0087】

[実施例1]

(I) 感熱記録層(A)の塗布液の調製

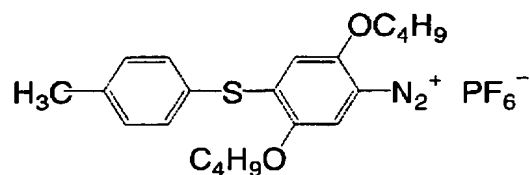
(1) ジアゾニウム塩内包カプセル液の調製

ジアゾニウム塩化合物として、420nmに分解の最大吸収波長をもつ下記化合物(A-1)3.5部及び下記化合物(A-2)0.9部を、酢酸エチル16.4部に溶解し、更に高沸点溶媒としてイソプロピルビフェニル7.3部及びフタル酸ジフェニル2.5部を添加し、加熱して均一に混合した。

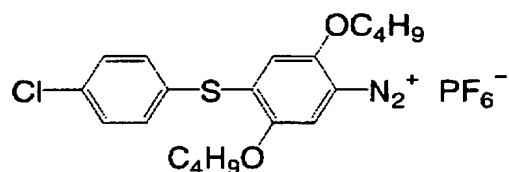
【0088】

【化13】

ジアゾニウム塩化合物(A-1)



ジアゾニウム塩化合物(A-2)



【0089】

上記混合溶液に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物(三井武田ケミカル(株)製の「タケネートD110N」、75%酢酸エチル溶液)4.5部と特開平7-88356号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物の3

0%酢酸エチル溶液4.5部からなる混合物の6.9部、及び、前記合成例1で得られたイソシアネート化合物(1)の1.7部を添加し、均一に攪拌した。

別途、「ScraphAG-8」(日本精化(株)製)0.36部が添加された8%フタル化ゼラチン水溶液77部を用意し、上記ジアゾニウム塩化合物とイソシアネート化合物の混合溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。

得られた乳化分散液に水20部を加え均一化した後、40℃にて攪拌しながら3時間かけてカプセル化反応を行なった。この後、35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂「アンバーライトIRA68」(オルガノ社製)4.1部と「アンバーライトIRC50」(オルガノ社製)8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、マイクロカプセル液の固形分濃度が20.0%になる様に濃度を調整して、ジアゾニウム塩化合物を内包するマイクロカプセル液を得た。ここで得られたマイクロカプセルの粒径は、堀場製作所(株)製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で0.79 μ mであった。

【0090】

(2) カプラー乳化分散液の調製

カプラー化合物として、2,5-ジ-*n*-ヘプチルオキシアセトアニリド2.4部とトリフェニルグアニジン2.5部、更に4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホンアミド3.3部、4-*n*-ペンチルオキシフェニルスルホンアミド1.7部、4,4'-(*m*-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール5.0部を、酢酸エチル8.0部に溶解し、「パイオニンA41C」(竹本油脂(株)製)1.0部を添加した後、加熱し均一に混合した。この混合溶液を、別途に調製したゼラチン(新田ゼラチン(株)製の「#750ゼラチン」)10%水溶液75.0部中に加えて、ホモジナイザーにて40℃で乳化分散した。この乳化分散液から残存する酢酸エチルを蒸発させて、固形分濃度が26.5%になる様に濃度の調整を行なった。

更に、上記のカプラー乳化分散液100部に対して、SBRラテックス(住化エイベーエスラテックス(株)製の商品名「SN-307」、48%液)を26.5%に濃度調整したものを9部添加し、均一に攪拌して、カプラー乳化分散液を

得た。

【0091】

(3) 感熱記録層 (A) 用塗布液の調製

前記ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液及び上記カプラー乳化分散液を、内包しているジアゾ化合物／カプラー化合物の質量比が1.0／3.2になる様に混合して、感熱記録層 (A) 用塗布液を得た。

【0092】

(II) 感熱保護層 (D) の塗布液の調製

濃度5.0%のイタコン酸変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製の「KL-318」) 水溶液61部に、20.5%のステアリン酸亜鉛分散液 (中京油脂 (株) 製の「ハイドリンF115」) 2.0部を添加し、下記化合物 (D-1) の2%水溶液8.4部、フッ素系離型剤 (ダイキン (株) 製の「ME-313」) 8.0部、小麦粉澱粉 (籠島澱粉 (株) 製の「KF-4」) 0.5部を添加し均一に攪拌した。この液を母液と呼ぶ。

化合物 (D-1) $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_{10}-H$

【0093】

別途、イオン交換した20%の「カオグロス」 (白石工業 (株) 製) 水溶液12.5部、「ポイズ532A」 (花王 (株) 製) 0.06部、「ハイドリンZ-7」 (中京油脂 (株) 製) 1.87部、10%のポリビニルアルコール (クラレ (株) 製の「PVA105」) 水溶液1.25部、2%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液0.39部を混合し、ダイノミルにて微分散を行なった。この液を顔料液と呼ぶ。上記母液80部に、この顔料液4.4部を加え、30分以上攪拌した。その後、「Wetmaster500」 (東邦化学 (株) 製) 2.8部を添加し、更に30分以上攪拌して目的とする感熱保護層 (D) 用塗布液を得た。

【0094】

(III) 感熱記録材料の作製

上質紙上にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーバーで前記感熱記録層 (A) 用塗布液及び上記感熱保護層 (D) 用塗布液をこの

順に塗布し乾燥を行い、目的とする感熱記録材料を得た。ここで固形分としての塗布量は 1 m^2 当たり各々 4.5 g と 1.0 g であった。

【0095】

(IV) 熱記録及び評価

京セラ（株）製のサーマルヘッド「KST型」を用い、下記の様にして、上記で得られた感熱記録材料の熱記録特性を評価した。

(1) 単位面積あたりの記録エネルギーが 34 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を設定し、上記感熱記録材料に印字して、イエローの画像を記録した。

(2) 該記録材料を発光中心波長 420 nm 、出力 40 W の紫外線ランプで 10 秒間照射し、未印字部分の画像を定着させた。上記イエロー画像の発色濃度は、マクベス濃度計「RD918型」にて発色部分の光学反射濃度を測定した。その結果を下記の表1の発色濃度として示した。

(3) またシェルフライフ（生保存性）の評価は、得られた感熱記録材料を、温度 40°C 、相対湿度 90% に保った恒温恒湿槽に 24 時間保存した後、非印字部分を定着して地肌部分の光学反射濃度を測定した。その結果を表1のカブリ濃度として示した。

【0096】

[実施例2]

実施例1において、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液の調製で用いたカプセル壁剤の内、合成例1のイソシアネート化合物(1)の代わりに、前記合成例2で得られたイソシアネート化合物(2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして目的とする感熱記録材料を作製した。このマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0097】

[実施例3]

実施例1において、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液の調製で用いたカプセル壁剤の内、合成例1のイソシアネート化合物(1)の代わりに、前記合成例3で得られたイソシアネート化合物(3)を用いたこと以外は、実施例1と同

様にして目的とする感熱記録材料を作製した。このマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.8\mu\text{m}$ であった。

【0098】

[実施例 4]

実施例 1 において、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液の調製で用いたカプセル壁剤の内、合成例 1 のイソシアネート化合物 (1) の代わりに、前記合成例 4 で得られたイソシアネート化合物 (4) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして目的とする感熱記録材料を作製した。このマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.9\mu\text{m}$ であった。

【0099】

[実施例 5]

実施例 1 において、カプラー乳化分散液の調製で用いたカプラー化合物として、2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシアセトアニリド 2.4 部とトリフェニルグアニジン 1.2 部、及び 4, 4'-(*m*-フェレンジイソプロピリデン)ジフェノール 2.4 部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でカプラー乳化分散液を調製し、実施例 5 の感熱記録材料を得た。ここで、感熱記録層の固形分としての塗布量は 1m^2 当たり 3.2 g であった。

【0100】

[実施例 6]

実施例 1 において、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液の調製で用いたカプセル壁剤の内、合成例 1 のイソシアネート化合物 (1) の代わりに、前記合成例 3 で得られたイソシアネート化合物 (3) を用い、且つカプラー乳化分散液として実施例 5 のカプラー乳化分散液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 の感熱記録材料を作製した。このマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.7\mu\text{m}$ であった。

【0101】

[実施例 7]

実施例 1 において、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液の調製に用いたカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加

物（「タケネート D110N」、75%酢酸エチル溶液）4.5部と特開平5-233536号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物の30%酢酸エチル溶液4.5部からなる混合物の4.3部、及び、前記合成例1で得られたイソシアネート化合物（1）の4.3部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液を得た。このマイクロカプセルの平均粒径は $0.7\mu\text{m}$ であった。このジアゾニウム塩内包カプセル液と実施例5で用いたカプラー乳化分散液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例7の感熱記録材料を作製した。

【0102】

[比較例1]

実施例1において、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液の調製で用いたカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（「タケネート D110N」、75%酢酸エチル溶液）4.5部と特開平5-233536号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物の30%酢酸エチル溶液4.5部からなる混合物の8.6部のみを用い、合成例1のイソシアネート化合物（1）を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液を得た。このマイクロカプセルの平均粒径は $1.0\mu\text{m}$ であった。このジアゾニウム塩内包カプセル液を用いて、実施例1と同様の方法で比較例1の感熱記録材料を作製した。

【0103】

[比較例2]

比較例1に記載のジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液を用い、実施例5に記載のカプラー分散液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例2の感熱記録材料を得た。

【0104】

上記で得られた感熱記録材料（実施例2～7及び比較例1～2）についても、実施例1と同様に熱記録して発色濃度及び非発色部分の濃度を測定した。その結果を下記の表1に示す。

【0105】

【表1】

感熱記録材料	発色濃度	カブリ濃度
実施例1	0.91	0.13
実施例2	0.90	0.12
実施例3	0.89	0.12
実施例4	0.82	0.13
実施例5	0.71	0.12
実施例6	0.64	0.12
実施例7	0.85	0.12
比較例1	0.61	0.13
比較例2	0.20	0.12

【0106】

表1から明らかな様に、カプセル壁剤として、多官能イソシアネート化合物と一般式(I)で表されるポリエーテル誘導体との反応生成物を含有するイソシアネート化合物を用いて製造したマイクロカプセルを含有してなる本発明の感熱記録材料は、上記反応生成物を含有しない比較例のものに較べて、画像部の発色濃度が高く、地肌部のカブリ濃度が低いことが分かった。

【0107】

[実施例8]

(V) 感熱記録層(B)の塗布液の調製

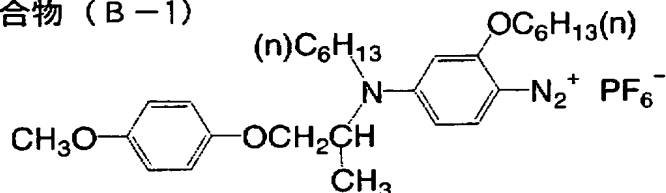
(1) ジアゾニウム塩内包カプセル液の調製

ジアゾニウム塩化合物として365nmに分解の最大吸収波長をもつ下記化合物(B-1) 2.8部、硫酸ジブチル 2.8部、2,2-ジメトキシー-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(チバ・ガイギー(株)製の「イルガキュア651」) 0.56部を、酢酸エチル 10.0部に溶解し、更に高沸点溶媒としてイソプロピルピフェニル 5.9部及びリン酸トリクレジル 2.5部を添加し、加熱して均一に混合した。

【0108】

【化 14】

化合物 (B-1)



【0109】

上記混合溶液に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（三井武田ケミカル（株）製の「タケネート D110N」、75%酢酸エチル溶液）7.6部を添加して、均一に攪拌した。

別途、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2.0部を加えた6%ゼラチン（ニッピゼラチン工業（株）製の商品名「MGP-9066」）水溶液6.4部を用意し、上記ジアゾニウム塩化合物とイソシアネート化合物の混合溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。

【0110】

上記で得られた乳化分散液に水20部を加え均一化した後、攪拌しながら40℃で30分反応させ、この後60℃に昇温し、3時間かけてカプセル化反応を行なった。その後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂「アンバーライト IRA 68」（オルガノ社製）4.1部と「アンバーライト IRC 50」（オルガノ社製）8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後イオン交換樹脂を濾過して、目的とするジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液を得た。このマイクロカプセルの平均粒径は0.64 μmであった。

【0111】

(2) カプラー乳化分散液の調製

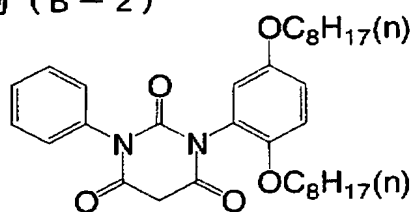
カプラー化合物として、下記に示す化合物 (B-2) 3.0部、トリフェニルグアニジン 8.0部、1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサンを 8.0部、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール 8.0部、下記に示す化合物 (B-3) 2.0部、及び1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン2.0部を、酢酸

エチル 10.5 部に溶解し、更に高沸点溶媒としてりん酸トリクレジル 0.48 部、マレイン酸ジエチル 0.24 部及び「パイオニン A 41C」（竹本油脂（株）製）1.27 部を添加した後、加熱し均一に混合した。この混合物を、8%ゼラチン（新田ゼラチン（株）製の「#750ゼラチン」）水溶液 9.3 部中に加えて、ホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化分散液から残存する酢酸エチルを蒸発させ、目的とするカプラー乳化分散液を得た。

【0112】

【化15】

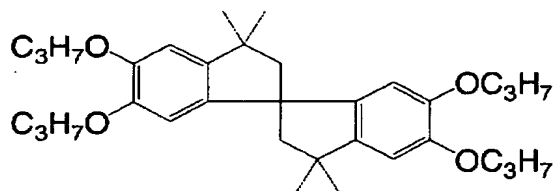
化合物（B-2）



【0113】

【化16】

化合物（B-3）



【0114】

(3) 感熱記録層（B）用塗布液の調製

前記ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液及び上記カプラー乳化分散液を、内包しているジアゾ化合物／カプラー化合物の質量比が 1.0 / 3.2 になる様に混合して、感熱記録層（B）用塗布液を得た。

【0115】

(VI) 感熱記録層（C）の塗布液の調製

(1) 電子供与性染料前駆体内包カプセル液の調製

電子供与性染料前駆体として、3-(*o*-メチル-*p*-ジエチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド0.39部、紫外線吸収剤として285nmに最大吸収波長を持つ2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン0.19部、及び酸化防止剤として2,5-*tert*-オクチルヒドロキノン0.29部を、酢酸エチル0.93部に溶解し、更に高沸点溶媒としてフェネチルクメン0.54部を添加し、加熱して均一に混合した。

上記混合溶液に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(「タケネートD110N」)1.0部を更に添加し、均一に攪拌した。別途、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液0.07部が添加された6%ゼラチン(ニッピゼラチン工業(株)製の「MGP-9066」)水溶液36.4部を用意し、前記の電子供与性染料前駆体とイソシアネート化合物の混合溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。この様にして得られた乳化分散液を一次乳化分散液と呼ぶ。

【0116】

別途、3-(*o*-メチル-*p*-ジエチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド6.0部、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン3.0部、及び2,5-*tert*-オクチルヒドロキノン4.4部を、酢酸エチル14.4部に溶解し、更に高沸点溶媒としてフェネチルクメン8.4部を添加し、均一に攪拌した溶液に、先に用いた「タケネートD110N」を7.8部及びメチレンジイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製の「ミリオネートMR200」)5.9部を添加し、均一に攪拌した。

この様にして得られた溶液と、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液1.2部を上記の一次乳化分散液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。この様にして得られた乳化分散液を二次乳化分散液と呼ぶ。この二次乳化分散液に、水60.0部及びジエチレントリアミン0.4部を加えて均一化した後、攪拌しながら65℃に昇温し、3.5時間かけてカプセル化反応を行い、目的とする電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は1.9 μ mであった。

【0117】

(2) 電子受容性化合物分散液の調製

電子受容性化合物として「ビスフェノールP」30部をゼラチン（ニッピゼラチン工業（株）製の「MGP-9066」）2.0%水溶液82.5部中に添加し、更に2%の2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液7.5部を加え、得られた混合物をボールミルにて24時間分散して分散液を得た。この分散液に15%ゼラチン（新田ゼラチン（株）製の「#750ゼラチン」）水溶液36.0部を加え均一に攪拌して、電子受容性化合物分散液を得た。この分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は0.5 μ mであった。

【0118】

(3) 感熱記録層（C）用塗布液の調製

次いで、前記の電子供与性染料前駆体内包カプセル液、上記の電子受容性化合物分散液、15%のゼラチン（新田ゼラチン（株）製の「#750ゼラチン」）水溶液、及びスチルベン系蛍光増白剤（住友化学（株）製の「Whitex-BB」）を、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の質量比が1/14、電子供与性染料前駆体／#750ゼラチンの質量比が1.1/1、且つ電子供与性染料前駆体／蛍光増白剤の質量比が5.3/1となる様に混合し、目的とする感熱記録層（C）用の塗布液を調製した。

【0119】

(VII) 中間層（E）の塗布液の調製

14%のゼラチン（新田ゼラチン（株）製の「#750ゼラチン」）水溶液に4%ほう酸水溶液8.2部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウムの2%水溶液1.2部、及び下記の化合物（E-1）2%水溶液7.5部を添加し、均一に攪拌して目的とする中間層（E）用の塗布液を調製した。

【0120】

化合物（E-1） $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2)_2-$

【0121】

(VIII) 多色感熱記録材料の作製

上質紙上にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーで前記の感熱記録層（C）用塗布液、中間層（E）用塗布液、感熱記録層（B）用塗布液、中間層（E）用塗布液、実施例 1 に記載の感熱記録層（A）用塗布液、及び保護層（D）用塗布液を、この順に塗布し乾燥を行い、目的とする多色感熱記録材料を得た。ここで固形分としての塗布量は、 1 m^2 当り各々 9.0 g、3.0 g、8.0 g、3.0 g、4.5 g、1.0 g であった。

【0122】

（IX）熱記録及び評価

京セラ（株）製のサーマルヘッド「KST 型」を用いて、下記の様に上記感熱記録材料の熱記録特性を評価した。その結果を、下記の表 2 に示した。

（1）単位面積あたりの記録エネルギーが 35 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を調整し、上記感熱記録材料に印字して、イエローの画像を記録した。（2）その記録材料を発光中心波長 420 nm 、出力 40 W の紫外線ランプで 10 秒間照射し、（3）再度単位面積あたりの記録エネルギーが 80 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を決め、印字して、マゼンタの画像を記録した。更に（4）発光中心波長 365 nm 、出力 40 W の紫外線ランプで 15 秒間照射し、（5）再度単位面積あたりの記録エネルギーが 140 mJ/mm^2 となる様にサーマルヘッドに対する印加電力とパルス幅を調整し、印字してシアンの画像を記録した。この結果、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した記録部分は赤色に、マゼンタとシアンが重複した部分は青色に、イエローとシアンが重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ、シアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。未記録部は、灰白色であった。イエロー、マゼンタ、シアンの各発色部分の光学反射濃度を「マクベス RD 918」型濃度計で測定した。シェルフライフ（生保存性）の評価は、得られた多色感熱記録材料を温度 40°C 、相対湿度 90% に保った恒温恒湿槽に 24 時間放置した後、定着し、地肌部分の光学反射濃度を測定して評価した。

【0123】

〔実施例 9〕

実施例 8 において、感熱発色層（A）に用いるジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液として、実施例 3 に記載のジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして多色感熱記録材料を得た。この感熱記録材料についても実施例 8 の熱記録及び評価と同様にして、発色濃度及び非印字部分の濃度を測定し、その結果を下記表 2 に示した。

【0124】

【表 2】

感熱記録 材 料	印字部の発色濃度			地肌カブリ濃度 (イエロー)
	イエロー	マゼンタ	シアン	
実施例 8	0.91	1.00	1.20	0.12
実施例 9	0.89	0.95	1.20	0.12

【0125】

表 2 から明らかな様に、多色記録材料においても、カプセル壁剤として、多官能イソシアネート化合物と一般式（I）で表されるポリエーテル誘導体との反応生成物を含有するイソシアネート化合物を用いて製造したマイクロカプセルを含有してなる本発明の感熱記録材料は、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色部分の発色濃度が高く、地肌部のカブリ濃度が低いことが分かった。

【0126】

【発明の効果】

本発明によれば、環境負荷が小さく、エネルギー効率が良く合成できるイソシアネートを用いたマイクロカプセルを得ることができる。本発明のこのマイクロカプセルは、熱に対する感度が高く、カプラー或いは顕色剤との接触により高い発色性示し、且つ芯物質としてジアゾ化合物を用いた場合は優れた生保存性（長いシェルフライフ）を示す等の優れた特性を有する。また、熱増感剤を減量あるいは使用しなくとも十分な発色性を有する。従って、本発明のマイクロカプセルを感熱記録材料の感熱記録層に使用した場合、感度及び発色性が高く、また芯物質としてジアゾ化合物を用いた場合は、生保存性に優れた記録材料を得ることができる。更に、本発明のマイクロカプセルを感熱記録層に用いると、高感度で、

色再現性及び生保存性に優れた多色感熱記録材料を得ることもできる。

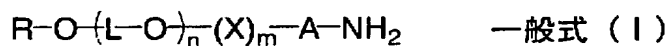
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境負荷が小さく、エネルギー効率良く合成できるイソシアネートを用いたマイクロカプセル、及びこのマイクロカプセルを感熱記録層に使用して、感度及び発色性が高く、生保存性に優れた感熱記録材料、及び高感度で、色再現性及び生保存性に優れた多色感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 イソシアネート化合物を活性水素を有する化合物で重合するマイクロカプセルの製造において、使用する該イソシアネート化合物の少なくとも1種が、(1) 少なくとも二官能性イソシアネート化合物と(2) 下記一般式(I)で表される末端アミノ基を有するポリエーテル誘導体との反応生成物、であることを特徴とするポリウレア又はポリウレタン／ウレア壁を有するマイクロカプセル。

【化1】



〔一般式(I)において、Xは-CO-又は-SO₂-を表し、Aはアリーレン又はアルキレンを表し、Lはアルキレンを表し、Rはアルキル基、アリール基、アシル基を表し、mは1又は2を表す。nはポリエーテル基の平均付加モル数で10～500の数である。〕

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 8 1 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社